

# 绝缘修饰层及其厚度对喷墨打印 OTFT 的影响

张国成<sup>1,2</sup>, 林金阳<sup>1</sup>

(1. 福建工程学院 信息科学与工程学院, 福建 福州 350118;

2. 福州大学 平板显示技术国家地方联合工程实验室, 福建 福州 350102)

**摘要:**通过在底栅顶接触的喷墨打印有机薄膜晶体管的  $\text{SiO}_2$  表面采用原子层沉积方式制备薄层的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  修饰层,并与未修饰前进行比较,发现有源层在 ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  修饰后的  $\text{SiO}_2$  表面接触角大大变小,且喷墨打印的有源层线条变粗。而随着 ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  修饰层厚度的增加, $\text{SiO}_2$  表面粗糙度变大。通过测试其电学性能,发现 ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  修饰层厚度为 1 nm 时,OTFT 的性能最好,与未修饰前相比,其迁移率提高了近 8 倍,而开关比提高约 4 个数量级。

**关键词:**有机薄膜晶体管;原子层沉积;喷墨打印;表面修饰;修饰层厚度

中图分类号:TN321.5

文献标志码:A

文章编号:1672-4348(2016)06-0597-06

## The impact of dielectric modification layer and its thickness on the performance of inkjet-printed OTFT

Zhang Guocheng<sup>1,2</sup>, Lin Jinyang<sup>1</sup>

(1. College of Information Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;

2. National & Local United Engineering Lab of Flat Panel Display Technology, Fuzhou University, Fuzhou 350102, China)

**Abstract:** The  $\text{SiO}_2$  surface of bottom-gate top-contact configuration inkjet-printed organic thin film transistor (OTFT) was modified by preparing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modification layer with ALD depositing on the dielectric layer. The contact angle of the active layer post ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  modification decreased, while the width of the profiles of the inkjet printing active layers increased. With the increase of the thickness of ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , the roughness of the dielectric layers increased. When the thickness of ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  was 1 nm, the performance of OTFT reached the best, with the mobility increasing 8 times and the on/off current ratio increasing 4 orders of magnitude.

**Keywords:** organic thin film transistor (OTFT); atomic layer deposit (ALD); inkjet printing; surface modification; modification layer thickness

有机薄膜晶体管(organic thin film transistor, OTFT)因其有较广泛的应用而受到科研人员的关注,这些应用包括:射频识别标签,柔性显示,廉价的存储器,生物及气体传感器,以及微处理器等。而有机薄膜晶体管被大量应用的主要原因在于其独特的优点,包括低成本、良好的机械柔性,以及

能适用于低成本、高产出的打印技术<sup>[1-3]</sup>。

常用制备 OTFT 的方法有:旋涂、刮涂、滴涂及喷墨打印等。而喷墨打印因其技术上的优势而成为当今制备 OTFT 的热门方式,这些技术优势包括:所用墨水可以直接打印于指定的图案区域;喷墨打印期间几乎没有溶液的浪费,比较经济;另

收稿日期:2016-11-15

基金项目:福建省自然科学基金资助项目(2016J01749、2015J05117);福建省教育厅资助项目(JA15350)

第一作者简介:张国成(1981-),男,湖北监利人,讲师,硕士,研究方向:有机薄膜晶体管的研究。

外,可以通过减小喷嘴的尺寸来缩小打印出的器件的特征尺寸<sup>[4-6]</sup>。现在,与那些基于旋涂等溶液法工艺所制备的器件相比较,喷墨打印的 OTFT 已经表现出了相当优异的性能<sup>[7-9]</sup>。

对于 OTFT 而言,有源层与绝缘层间的界面对其性能影响非常大。特别对于底栅顶接触 OTFT 来说,有源层在绝缘层上的生长及有源层与绝缘层交界面的质量主要取决于绝缘层的质量及其形貌<sup>[10]</sup>。当绝缘层具有高的绝缘常数、表面光滑、晶界较少时,通常生长在其上的有源层将比较均匀、结晶度较好,且有源层与绝缘层交界面的陷阱态密度将较少,从而使制备的 OTFT 具有较高的迁移率和较低的阈值电压<sup>[11]</sup>。

由于常用的二氧化硅绝缘层具有绝缘常数小、漏电流较大及表面富含羟基基团等缺点,使生长在该绝缘层上的有机有源层材料不均匀、结晶度小且有源层与绝缘层间的界面较差,从而严重影响其薄膜晶体管的相关性能<sup>[12]</sup>。通过原子层沉积 (atomic layer deposit, ALD) 方式制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,因其具有厚度精确可控,表面光滑,无结晶性,界面间有低的陷阱态密度等优点而被广泛应用<sup>[13]</sup>。

本研究通过 ALD 沉积不同厚度氧化铝对  $\text{SiO}_2$  表面进行了修饰,通过对比修饰前后的表面接触角,表面形貌,喷墨打印有源层轮廓及最终器件的性能,分析了该修饰方式及修饰层厚度对 OTFT 性能的影响机理。

## 1 实验

### 1.1 材料

采用的有源层材料为聚合物 PCDTPT: poly [4-(4,4-dihexadecyl-4H-cyclopenta [1,2-b;5,4-b'] dithiophen-2-yl)-alt-[1,2,5]-thiadiazolo [3,4-c] pyridine]。使用时将其以 10 mg/mL 的配比溶解于氯苯溶剂中,后 80 °C 加热溶解 2 h 制作成打印墨水。

### 1.2 基片准备

OTFT 器件结构采用底栅顶接触结构,器件的基底采用带有 300 nm 厚二氧化硅层的重掺杂硅片。硅片首先采用超声处理(超声液体分别为去离子水,丙酮,异丙醇,三氯甲烷,超声时间为 10 min),然后用氮气吹干,最后通过等离子清洗机清洗 20 min。

### 1.3 ALD 修饰层制备

不同厚度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  修饰层的制备是利用无锡迈纳德公司的热型 ALD 系统。制备过程中,在温度为 180 °C ALD 腔体中,交替通入三甲基铝 (TMA, 纯度为 97%, 购于 Sigma Aldrich) 和纯水 (通过 Fischer 公司纯水机制备)。清洗气体为高纯氮气 (纯度为 99.999%), 流速为 40 sccm, 清洗时间为 10 s。而 TMA 和纯水的交替通入时间为 30 ms 和 40 ms。制备过程中,每个循环  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的厚度为 0.11 nm。实验中分别制备了 3 种厚度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的修饰层样品 (1, 5, 10 nm), 其循环次数分别为: 9, 45, 91 次。

### 1.4 有源层及电极制备

所有样品的有源层都采用喷墨打印的方式制备,喷墨打印设备为 Microfab 公司的 Jetlab II 型压电喷墨打印系统。喷嘴直径为 60  $\mu\text{m}$ , 在 40 V 驱动电压、频率为 800 Hz 条件下,打印的单液滴容量约为 150 pL。打印完毕后将样品在 120 °C 的加热台上退火 10 min。源漏电极则采用专用掩模板 ( $L=30 \mu\text{m}$ ,  $W=1\ 000 \mu\text{m}$ ), 并通过真空热蒸发的方式蒸镀 50 nm 厚的金电极。

### 1.5 测试设备

采用美国 Kino 公司的 SL200KS 视频光学接触角测量仪对修饰前后的接触角进行测试,日本奥林巴斯公司的 BX51P 型偏振光显微镜对修饰前后绝缘层上喷墨打印的线条形貌进行测试,Keithley 4200 半导体参数分析仪对 OTFT 的电学性能进行测试,Brucker 公司的 Multimode system 对修饰前后绝缘层的表面形貌进行原子力显微镜 (AFM) 的扫描测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 修饰前后表面能与接触角及有源层轮廓分析

所有器件结构均采用底栅顶接触结构,对于底栅顶接触 OTFT 来说,有源层在绝缘层上的生长及有源层与绝缘层交界面的质量,主要取决于绝缘层的质量及其形貌;而有源层在绝缘层上生长是否均匀,有源层与绝缘层间的接触是否紧密,主要与有源层和绝缘层间表面能的匹配程度来决定<sup>[11]</sup>。

如图 1 所示为未修饰  $\text{SiO}_2$  (a) 和用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 nm) 修饰后 (b) 有源层 PCDTPT 液滴滴于其表面

的接触角图。通过接触角仪测试得到其接触角分别为  $35.8^\circ$  (未修饰) 和  $28.5^\circ$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 nm) 修饰后)。结果说明经过 ALD 方式沉积  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后,接触角变化非常明显, $\text{SiO}_2$  通过  $\text{Al}_2\text{O}_3$  修饰后使有源层与绝缘层表面能更匹配,从而使有源层在修饰后的  $\text{SiO}_2$  上生长更均匀,使有源层与绝缘层接触更紧密,陷阱态密度更小。另外,本文采用的是 ALD 方式制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  修饰层,当修饰层厚度较小时,将基本不会影响原绝缘层的表面粗糙度,所以,当修饰厚度为 1 nm 时,其对  $\text{SiO}_2$  表面粗糙度的影响基本可以忽略。

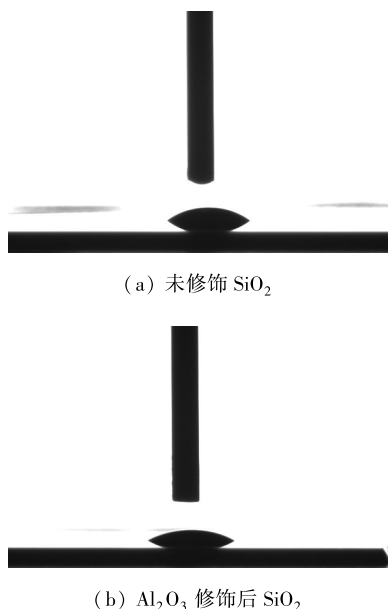
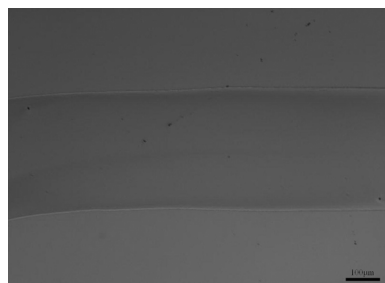


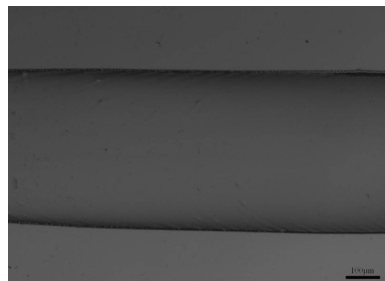
图1 PCDTPT 液滴滴在未修饰  $\text{SiO}_2$  (a)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  修饰后  $\text{SiO}_2$  (b) 表面的接触角图

Fig.1 The contact angle image of PCDTPT liquid drops on different dielectric surfaces with (a) bare  $\text{SiO}_2$  or (b)  $\text{SiO}_2$  with ALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 nm) modification

对于底栅顶接触结构的 OTFT 来说,不同的绝缘层表面特性,将导致喷墨打印在该绝缘层上的有源层形貌有所区别。图 2 为 PCDTPT 通过喷墨打印方式在未修饰  $\text{SiO}_2$  表面 (a) 和经过  $\text{Al}_2\text{O}_3$  修饰后的  $\text{SiO}_2$  表面 (b) 打印出的线条图形,通过测量各表面的线条宽度,得到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  修饰后的  $\text{SiO}_2$  上打印的线条宽度 ( $464 \mu\text{m}$ ) 比打印在未修饰的  $\text{SiO}_2$  上的线条宽度 ( $334 \mu\text{m}$ ) 大很多,说明有源层与绝缘层的表面能越匹配,有源层与绝缘层接触越紧密,其喷墨打印出来的线条越宽。



(a) 未修饰  $\text{SiO}_2$



(b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  修饰后  $\text{SiO}_2$

图2 不同绝缘层上喷墨打印线条的偏振光显微镜图(尺度:  $100 \mu\text{m}$ )

Fig.2 Image of inkjet-printed PCDTPT on different dielectric layers (scale:  $100 \mu\text{m}$ )

## 2.2 修饰前后 OTFT 的电学性能分析

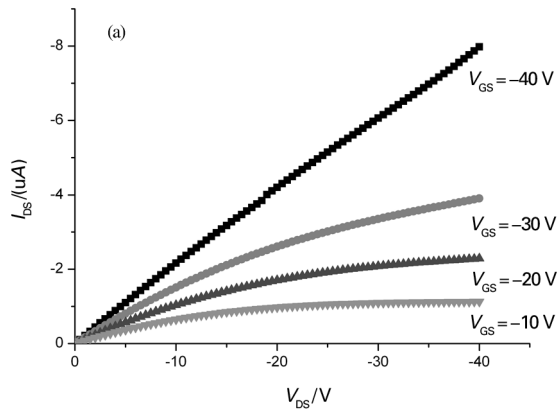
有源层在绝缘层上生长的均匀性及有源层与绝缘层间的接触紧密程度将最终反应在所制备的 OTFT 的电学性能上,如图 3 所示,其中图 3(a) 为以未修饰的  $\text{SiO}_2$  为绝缘层的 OTFT 的输出特性曲线,输出特性曲线是在不同的栅偏压下扫描漏极电压得到,由图 3(a) 可知,其输出特性曲线的线性部分均为直线,说明器件的源漏电极接触电阻较小,电极接触为欧姆接触。图 3(b) 为以未修饰的  $\text{SiO}_2$  为绝缘层和以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 nm) 修饰后的  $\text{SiO}_2$  为绝缘层的 OTFT 转移特性曲线。

各器件的转移特性曲线是在漏极电压保持为  $-40 \text{ V}$  的情况下,扫描栅极电压得到。饱和区的迁移率由下面公式给出:

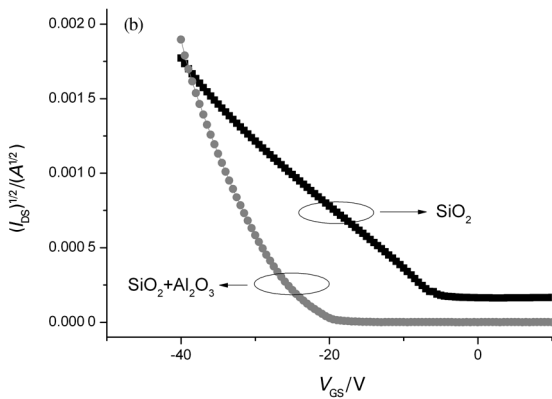
$$I_{\text{DS}} = \frac{\mu C_i W}{2L} (V_{\text{GS}} - V_{\text{TH}})^2,$$

其中,  $C_i$  为器件绝缘层的单位面积电容值,  $V_{\text{GS}}$  为栅极所加电压,  $W$  和  $L$  分别为器件的沟道宽度与长度,  $I_{\text{D}}$  为源漏之间的电流值,  $V_{\text{TH}}$  为阈值电压。

由修饰前后器件的转移特征曲线最后计算出器件的阈值电压 ( $V_{\text{TH}}$ )、迁移率 ( $\mu$ ) 及开关比 (见表 1)。从其迁移率和开关比的值来看,在  $\text{SiO}_2$  上通过 ALD 方式制备一层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  修饰层后,其



(a) 输出特性曲线



(b) 转移特性曲线

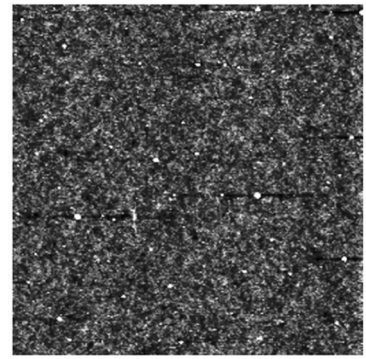
图 3 未修饰  $\text{SiO}_2$  所制备 OTFT 的输出特性曲线 (a)、不同绝缘层上制备 OTFT 的转移特性曲线 (b)

Fig.3 Output characteristics of OTFT prepared with bare  $\text{SiO}_2$  (a) and transfer characteristics of OTFT on different dielectric layers (b)

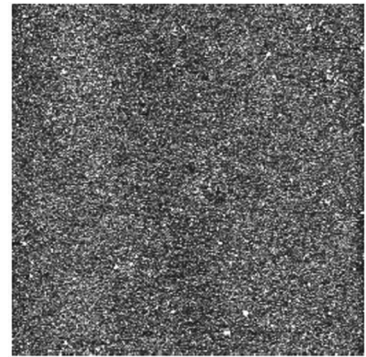
OTFT 器件性能有很大提高。与未经修饰的器件相比,修饰后的器件其迁移率提高了近 8 倍,而开关比增加了约 4 个数量级。分析其原因,认为主要是通过 ALD 方式制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  属于非晶态结构,这样减小了因为  $\text{SiO}_2$  晶界的存在而导致较大的漏电流,所以其关断电流有所减小,开关比变大;另外,因为增加一层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后,有源层 PCDTPT 与绝缘层间表面能更匹配,有源层在绝缘层上生长更均匀、与绝缘层接触更紧密,所以界面间的陷阱态密度减小,导致迁移率变大。

### 2.3 不同厚度修饰层的影响

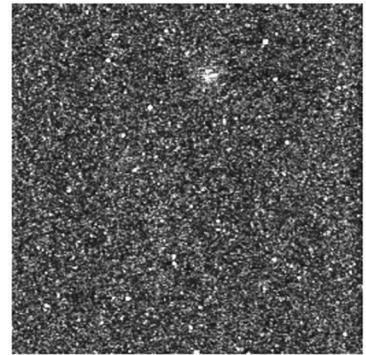
为了寻找最佳的修饰层厚度,制作 3 种厚度的修饰层样品,其修饰层厚度分别为:1,5,10 nm。图 4 为未经修饰及经不同厚度修饰层后的绝缘层



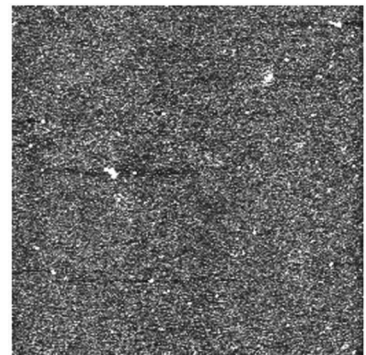
(a) 未修饰



(b) 修饰层厚度 1 nm



(c) 修饰层厚度 5 nm



(d) 修饰层厚度 10 nm

图 4 未修饰、不同修饰层厚度  $\text{SiO}_2$  的表面 AFM 形貌图 (尺寸:3nm)

Fig.4 AFM image of different modified dielectric surfaces: bare  $\text{SiO}_2$  (a),  $\text{SiO}_2$  with ALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1, 5, 10 nm) (b, c, d) (image scale:3  $\mu\text{m}$ )

AFM 表面形貌图(图片尺寸 3  $\mu\text{m}$ )。各表面粗糙度及相应器件的电学性能见表 1。

从表 1 可以看出,随着修饰层厚度变大,绝缘层表面粗糙度有所增加,这主要是当沉积的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  厚度增加时,由于加重的横向应变使表面产生小的膨胀或凸起,所以粗糙度增加<sup>[14]</sup>。通过表 1 的性能也可以看出,随着修饰层厚度增加,其迁移率和开关电流比均减小,这主要是由于厚度增加后,粗糙度的增加使有源层与绝缘层交界面

的陷阱态密度变大,从而导致性能下降。综上所述可知,在对绝缘层  $\text{SiO}_2$  进行修饰时,其 OTFT 器件性能随修饰层厚度增加会明显下降;而当修饰层厚度太小时,ALD 沉积的非晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  将不足以隔离  $\text{SiO}_2$  晶界或不致密所产生的漏电流的路径,从而将导致其 OTFT 的开关比及其它性能下降,因此,本研究以 1 nm 作为最小修饰层厚度。最终通过对比研究的 3 种修饰层厚度(1, 5, 10 nm),得到其 ALD 修饰层的最佳厚度为 1 nm。

表 1 不同修饰层厚度器件的电学特性

Tab.1 Electrical characteristic of devices with modification layers of different diameters

器件	粗糙度 rms/nm	$V_{\text{TH}}/\text{V}$	$\mu/(\text{cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1})$	$I_{\text{on/off}}$
$\text{SiO}_2$	0.203	3.5	0.032	$1.2 \times 10^2$
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3(1 \text{ nm})$	0.204	-23	0.235	$2.2 \times 10^6$
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3(5 \text{ nm})$	0.208	-28	0.206	$1.6 \times 10^5$
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3(10 \text{ nm})$	0.212	-32	0.093	$3.1 \times 10^4$

### 3 结论

本文通过在  $\text{SiO}_2$  绝缘层表面采用原子层沉积(ALD)的方式分别沉积 1, 5, 10 nm 厚度的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对绝缘层进行修饰,通过对比无修饰和经过 ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3(1 \text{ nm})$  修饰后  $\text{SiO}_2$  绝缘层表面与有源层间的接触角、喷墨打印在两种绝缘层表面的有源层线条轮廓及最终所获得的采用两种绝缘层制备 OTFT 的相关电学性能,发现经过 ALD-

$\text{Al}_2\text{O}_3$  修饰后,有源层与绝缘层接触更好,陷阱态密度更小,从而使所制备的 OTFT 性能得到很大提升。通过制备不同厚度修饰层,并测试其修饰后 AFM 表面形貌,发现随着修饰层厚度的增加,绝缘层表面粗糙度变大,导致有源层与绝缘层间陷阱态密度变大,从而使 OTFT 性能下降。故通过对比 3 种修饰层厚度(1, 5, 10 nm)最终确定该修饰方法在修饰层厚度为 1 nm 时,其所得 OTFT 器件性能最佳。

### 参考文献:

- [1] Kang B, Lee W H, Cho K. Recent advances in organic transistor printing processes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(7): 2302-2315.
- [2] Zhang G, Yang H, He L, et al. Importance of domain purity in semi-conducting polymer/insulating polymer blends transistors[J]. Journal of Polymer Science(Part B): Polymer Physics, 2016, 54: 1760-1766.
- [3] Yang H, Zhang G, Zhu J, et al. Improving charge mobility of polymer transistors by judicious choice of the molecular weight of insulating polymer additive[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(31): 17282-17289.
- [4] De Gans B J, Duineveld P C, Schubert U S. Inkjet printing of polymers: state of the art and future developments[J]. Advanced Materials, 2004, 16(3): 203-213.
- [5] Sekitani T, Noguchi Y, Zschieschang U, et al. Organic transistors manufactured using inkjet technology with subfemtoliter accuracy[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008, 105(13): 4976-4980.
- [6] Kwon Y J, Park Y D, Lee W H. Inkjet-printed organic transistors based on organic semiconductor/insulating polymer blends[J]. Materials, 2016, 9(8): 650.
- [7] Kwak D, Choi H H, Kang B, et al. Tailoring morphology and structure of inkjet-printed liquid-crystalline semiconductor/insulating polymer blends for high-stability organic transistors[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(18): 3003-3011.

- [8] Dadvand A, Lu J, Py C, et al. Inkjet printable and low annealing temperature gate-dielectric based on polymethylsilsequioxane for flexible n-channel OFETs[J]. Organic Electronics, 2016, 30: 213-218.
- [9] Lin Y, Liu C F, Song Y J, et al. Improved performances of inkjet-printed poly (3-hexylthiophene) organic thin-film transistors by inserting an ionic self-assembled monolayer[J]. RSC Advances, 2016, 6(47): 40970-40974.
- [10] Ortiz R P, Facchetti A, Marks T J. High-k organic, inorganic, and hybrid dielectrics for low-voltage organic field-effect transistors[J]. Chemical Reviews, 2009, 110(1): 205-239.
- [11] He W, Xu W, Peng Q, et al. Surface modification on solution processable ZrO<sub>2</sub> high-k dielectrics for low voltage operations of organic thin film transistors[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(18): 9949-9957.
- [12] Liu C, Xu Y, Noh Y Y. Contact engineering in organic field-effect transistors[J]. Materials Today, 2015, 18(2): 79-96.
- [13] Ali K, Ali J, Mehdi S M, et al. Rapid fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> encapsulations for organic electronic devices[J]. Applied Surface Science, 2015, 353: 1186-1194.
- [14] Ding X, Zhang J, Shi W, et al. Effect of gate insulator thickness on device performance of InGaZnO thin-film transistors[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, 29: 326-330.

(特约编辑:黄家瑜)

(上接第 574 页)

#### 参考文献:

- [1] 梁美霞. 基于人居视角的泉州国家级生态市建设研究[J]. 商丘师范学院学报, 2014, 30(3): 86-90.
- [2] 解辉. 基于信息生态学的天津生态市建设与决策支持系统框架[J]. 天津科技, 2007(5): 33-34.
- [3] 袁博. 面向生态市管理的决策支持系统研究与设计[D]. 上海: 同济大学, 2009.
- [4] 贾正长, 郑丽波, 王莹, 等. 基于 GIS 的生态城市建设空间决策支持系统[J]. 地理空间信息, 2008, 12(2): 76-78.
- [5] 龙从霞, 符辉, 游泳, 等. 喀斯特山区生态环境动态监测支持系统的建立: 以贵州省大方县桶井村为例[J]. 贵州农业科学, 2010, 38(9): 223-225.
- [6] 谢榕. 基于数据仓库的决策支持系统框架[J]. 系统工程理论与实践, 2000(4): 27-30.
- [7] 胡宝元, 刘斐, 王裕辉. 生态辽宁建设中的公众参与生态科学决策机制研究[J]. 辽宁工业大学学报(社会科学版), 2014, 10(5): 1-3, 12.
- [8] 郑重, 郑丽波, 史利江, 等. 基于空间决策支持系统的“数字生态”系统研究[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(3): 94-96.

(特约编辑:黄家瑜)